

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 61/12

識別記号

NLJ

庁内整理番号

8215-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 導電性高分子複合体の製造方法

⑰ 特 願 昭63-314970

⑱ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑲ 発 明 者 岡 田 昌 樹 山口県徳山市大字久米347-26

⑲ 発 明 者 毛 利 隆 山口県新南陽市土井2丁目15-4-404

⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

PTO 99-4969

S.T.I.C. Translations Branch

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

導電性高分子複合体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 少なくとも $\alpha$ 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質を含む溶液中でチオフェン類モノマーの電解酸化重合を行なうことを特徴とするポリチオフェン類と前記電解質の複合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性高分子複合体の製造方法に関し、詳しくは電解質のアニオン基を固定ドーバントとする、ポリチオフェン類と前記電解質の複合体を製造する方法に関するものである。

導電性高分子は、現在その新規な物理特性、電気化学特性より、導体、半導体、電池、表示素子、

光電変換素子、センサー等の新しい機能性材料として注目を集めている。

(従来の技術)

イオンドーピング法によりポリアセチレンの導電性が著しく上昇することが見出されて以来、各種のイオンドーピング型導電性高分子が提案されている。

P型導電性高分子のドーバントとしては、ハロゲンイオンのような小さなものから、巨大環状分子、さらには高分子電解質まで可能であると考えられており、導電性高分子の機能化を目的とした、各種ドーバントのドーピング方法及び得られた導電性高分子の特性と用途の開発が注目される新技術として検討されている。

上記ドーバントの一例としては無機アニオンが挙げられる。しかしながら、該ドーバントは導電性高分子中に多量にドーブされ得るものの、均一にドーブされないという問題があり、このため得られる高分子は導電性の点で満足できるものでは

ない。更にこの高分子は自立性が悪く、脆いという欠点を有する。

このことから、近年アニオン基を有する高分子電解質をドーパントとすることが提案されており、例えば特開昭59-98165号公報ではポリマーをドーパントとする導電性ポリマー組成物が提案されている。この組成物は、ポリマードープ剤として、スルホン化ポリエチレン、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリ(2,5-ジメチルフェニレンオキシド)、スルホン化ポリビニルアルコール、スルホン化スチレン/(水素化)ブタジエンコポリマー等が挙げられており、アニオン基はスルホン酸基より形成されている。この提案は、従来の無機アニオンをドーパントとする導電性高分子に比べて、安定で自立性の導電性高分子複合体が得られることを示したものであり注目されるものである。しかしながら、導電性材料としては化学的、物理的安定性等の面で必ずしも十分なのではなく、またイオンドーパント型導電性高分子の重要な要素であるドーピング率は、片面にお

いて導電性高分子の濃度が大きく、他の片面において高分子電解質濃度が大きくなるため、一般の無機アニオンドーパントを用いる場合と比較して低いものであるという問題がある。更に本発明者らの検討によると、このスルホン化ポリマードープ剤のスルホン酸基は、水溶液中では解離するが、非水溶媒中での解離は困難である場合が多く、従って、この導電性高分子複合体は、非水溶媒中で十分に機能させることが困難であり、実用化への一つの障壁となっている。

ポリマードーパントとして、上記スルホン化ポリマーに比較して化学的安定性に優れたフッ素系高分子電解質を用いることも提案されている。例えばフッ素系高分子電解質を隔膜とし、導電性高分子を形成するモノマー溶液と酸化剤溶液を分離したセルを用い、フッ素系高分子電解質の酸化剤側の表面より導電性高分子を化学重合し、導電性高分子とフッ素系高分子電解質の複合膜を合成する方法等が提案されている。しかしながら、この方法でも、高分子電解質のドーピング率は必ずし

も満足できるものではなく、得られる膜にはドーパントが不均一にドーピングされるという問題がある。また化学重合法を用いて合成した導電性高分子と高分子電解質の複合体は、ドーパントとして高分子電解質のアニオン基と酸化重合種より導入されるアニオンとが導入され、従って固定されたドーパントと移動するドーパントとの複合ドーパントをもつ、導電性高分子と高分子電解質の複合膜が形成されるようになる。

更に、特開昭63-98972号公報では、導電性高分子とフッ素系高分子電解質との複合体を二次電池の正極活物質として用いることが提案されている。本提案は、電池正極として該複合体を用いた場合は正極の自己放電率が、減少し電池の耐久性が向上することが述べられており、特に化学重合法によりフッ素化高分子電解質と導電性高分子の複合体の粉末を製造する方法が述べられている。しかしながら、この方法により得られた複合体の高分子電解質のドーピング率は極めて低く、実施例においては、ポリアニリン中にフッ素系高

分子電解質が25%程度しかドーピングされておらず、フッ素系高分子電解質のアニオン基が全てドーピングされたとしても、そのドーピング率はポリアニリン1ユニットあたりわずかに3%程度である。また、複合体の放電容量がかなり高い値であることから、この複合体は、フッ素系高分子電解質アニオン基よりも、酸化剤である過硫酸アンモニウムより導入されるアニオンが主たるドーパントであると考えられる。従ってこの複合体は、安定性あるいは自立性の点で満足できるものではなく、またドーパントも導電性高分子中に不均一にドーピングされるので導電性の点で欠点のあるものとなる。

以上述べたとおり、従来提案されているアニオン基を有する電解質、特に高分子電解質と導電性高分子との複合体においては、高分子電解質のドーピング率は通常の無機アニオンで報告されているドーパント率よりは低い値のものである。また、高分子電解質のアニオン基とその他の無機アニオンとの両種がドーピングされる場合が多く、従って、固定されたドーパントと移動するドーパントとの

複合ドーバント型と考えられる。更に得られた膜は必ずしも均一組成なものではなく、物理的、化学的安定性が不十分な場合もあり、また各種溶媒中で十分に機能しないなどの問題点もある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、高いドーブ率を示す固定ドーバント型の導電性高分子を与えるものである。さらに詳しくは、電解質のアニオン基のみをドーバントとし、かつ、電解質のアニオン基が、無機ハロゲンアニオンと同程度に高いドーブ率でドーピングされ、さらに、導電性高分子内で固定化された、いわゆる固定ドーバントとして機能し、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成を示し、各種溶媒中でも機能し得るような、導電性高分子とアニオン基を持つ電解質との複合体を製造する方法を提案するものである。

伴い導電性高分子内外を移動することができないものである。そのため、このような固定ドーバント型の導電性高分子においては、酸化還元に伴い、導電性高分子内に固定されたアニオンの対イオン、即ちカチオンが導電性高分子内を出入りするようになる。このように、固定ドーバント型導電性高分子は、移動ドーバント型導電性高分子とは、明確に異なるレドックス機構を示すものである。

本発明の導電性高分子複合体の製造方法において用いられる少なくとも $\alpha$ 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質は、アニオン基が溶媒中に遊離することなく、かつアニオン基を有するオリゴマーからポリマーの範囲の電解質であることが好ましく、このような電解質を用いることにより、導電性高分子との複合体を形成した場合に、ドーバントアニオン(アニオン基を有する電解質)は酸化還元に伴い導電性高分子内を出入りすることのない固定ドーバントとなる。更に電解質の少なくとも $\alpha$ 位がフッ素置換されていることより、得られる導電性高分子複合体は水溶液

(課題を解決するための手段)

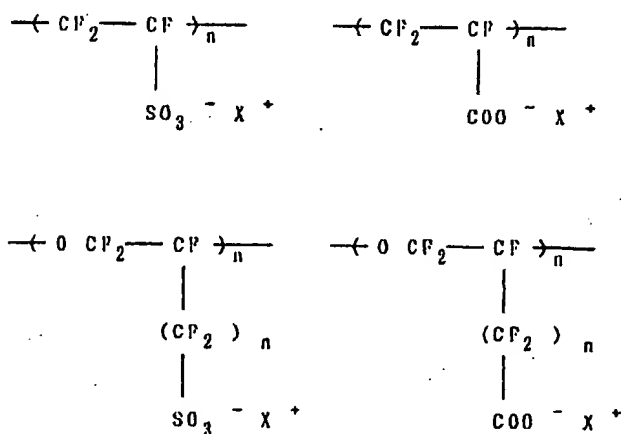
本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意検討を行なった結果、電解酸化重合法により複合体を製造することにより高いドーブ率を示す固定ドーバント型の導電性高分子が得られることを見出し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、少なくとも $\alpha$ 位がフッ素置換されたアニオン基を有する高分子電解質を含む溶液中でチオフェン類モノマーの電解酸化重合を行なうことを特徴とするポリチオフェン類と前記電解質の複合体の製造方法である。

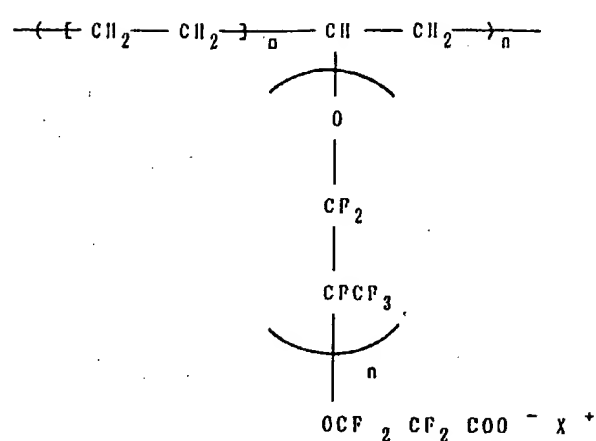
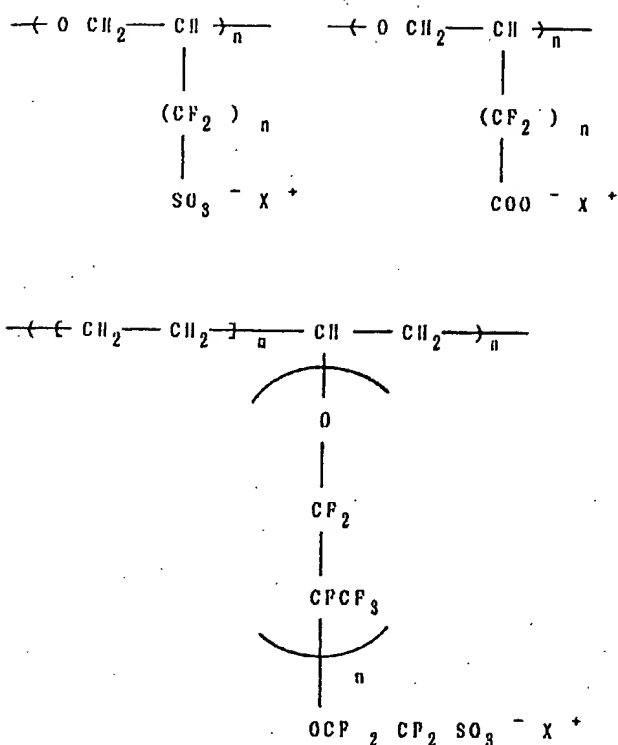
以下、本発明を具体的に説明する。

第1図に本発明における固定ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す。無機アニオンをドーバントとする一般の移動ドーバント型導電性高分子は、第2図に示すとおり酸化還元に伴いドーバントであるアニオンが導電性高分子内を出入りするものである。一方、固定ドーバント型導電性高分子は、第1図に示すとおりドーバントが導電性高分子内に固定されており、酸化還元

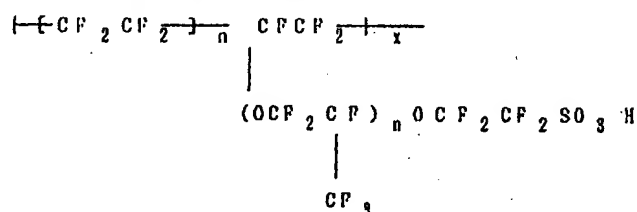
中はもちろん非水溶液など各種溶媒中でも機能できるようになる。この理由は明らかではないが、本発明で用いられる電解質は、非水溶媒中でもフッ素の有する電子受容性によりアニオン基を解離することができるためと考えられる。

上記電解質の具体例としては、以下の構造のオリゴマーまたはポリマーを挙げることができる。





更に具体的には、下記の構造を有するテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3, 6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸との共重合体を含む高分子電解質を挙げることができる。



電解酸化重合に用いる溶液は、可溶性溶媒中に前記電解質を溶解することにより得られ、可溶性溶媒としては、極性溶媒例えば、アルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、エステル類等を挙げることができる。溶液の濃度は特に限定されないが、電解質が $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>以上の濃度の溶液であることが好ましい。

また本発明において用いられるチオフェン類とは、チオフェンあるいはチオフェン誘導体であり、特に、誘導体は導電性高分子の構造上、3位及び/又は4位に置換基を有する誘導体であることが好ましい。誘導体としては例えば3-メチルチオフェン、3-メトキシチオフェン等を挙げることができる。

電解酸化重合は、陽極反応により実施されるが、陽極としては、例えば白金等の金属、表面にITO等の導電性物質を被覆した導電性陶子やグラッシ-カーボン等の任意の導電性基体を用いることができる。

電解酸化重合の条件としては、定電流電解法、

定電位電解法、パルス電解法、電位走査電解法等を用いることができる。例えば、定電流電解法を行なう場合、チオフェン類を含む電解質の溶液を用いて、 $10^{-2}$  mA/cm<sup>2</sup> ~  $10^1$  mA/cm<sup>2</sup>の定電流で電解酸化重合を行なうことにより導電性高分子複合体を得ることができる。また、定電位電解法を行なう場合、チオフェン類を含む電解質の溶液を用いて、チオフェン類の酸化電位以上の電位、例えば+1.5 ~ +2.5 V vs SCEの電位を陽極に印加し電解酸化重合を行なうことにより導電性高分子複合体を得ることができる。

電解酸化重合を行う際の溶液温度は、目的とする導電性高分子複合体の性質により適宜調整されるが、高いドーパ率、物理的、化学的安定性、均一な組成安定性を備えた導電性高分子複合体を得るためには、溶液温度を室温以下に保つことが望ましい。

以上のように得られた、導電性高分子複合体は、電解質のアニオン基のみをドーパントとする固定ドーパント型あり、ドーパントのドーパ率はポリ

チオフェン類1ユニットあたり0.15~0.3となる。これは無機ハロゲンアニオンと同程度に高いアニオン基のドーブ率である。更に、得られる導電性高分子複合体は、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成で、かつ各種溶媒中でも機能し得るものとなる。

本発明の製造方法により得られる固定ドーバント型導電性高分子は、移動するイオンが、固定アニオンの対イオンであるカチオンとなるため、電気化学素子への適用、例えば二次電池の正極として好適な特性を持つものであり、例えばリチウム電池の正極として用いた場合は、移動種が正極、負極同一となり、電解質濃度に変化しない電池を形成することができる。

#### (実施例)

以下、実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1、比較例1

次に得られた導電性高分子複合体を試験極に、対極に白金板、参照電極に飽和カロメル電極を用いて、塩化カリウムを1 mol/dm<sup>3</sup>含む水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第3図の実線に示す。また、同様な測定をポリスチレンスルホン酸ソーダ(分子量:10000)の20重量%水溶液中で行った。その結果を第4図の実線に示す。

比較例1としてチオフェンを0.01 mol/dm<sup>3</sup>含む、0.1 mol/dm<sup>3</sup>濃度のテトラエチルアンモニウムパークロレートを含むアセトニトリル溶液を用いて、0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で0.6 C/cm<sup>2</sup>まで陽極酸化重合を行い、テトラエチルアンモニウムパークロレートのClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンをドーバントとするポリチオフェン単独体を得た。得られたポリチオフェン単独体は、脆く不安定なものであった。このポリチオフェン単独体を試験極に用い、実施例1と同様の条件でサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果を第3図の波線、第4図の波線に示す。単独体では、第4図に見られる様

白金プレート(有効電極面積0.5 cm<sup>2</sup>)を陽極に用い、チオフェンを0.01 mol/dm<sup>3</sup>含んだテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸の共重合体を含む電解質(デュボン社製 ナフィオン)のアルコール溶液(電解質5重量%, 水10重量%を含有する)を用いて、0.5 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で0.6 C/cm<sup>2</sup>まで陽極酸化重合を行い、ポリチオフェンと電解質との導電性高分子複合体を得た。得られた導電性高分子複合体は、自立性のフィルムで乾燥時も砕けることなく安定であった。

得られた導電性高分子複合体の元素分析を行ない、各構成元素の複合体の中に占める割合から複合体の組成を算出したところ、この導電性高分子複合体中には、ポリチオフェン1 molに対して電解質が0.25 mol含まれていることがわかった。またEPM A分析によって、得られた導電性高分子複合体の深さ方向の硫黄原子の分布を調べたところ、硫黄原子は均一に分散していた。

にポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液中では、レドックスが認められてない。これは、単独体では酸化還元に伴いアニオンが出入りするアニオン移動のレドックスを示すが、巨大なポリスチレンスルホン酸アニオンがアニオンとなる場合アニオン移動ができないことを示す。これに対して、第3図及び第4図から明らかなように、導電性高分子複合体は、アニオン種の大きさに関係無くほぼ同一の可逆的なボルタモグラムを示し、これより得られた導電性高分子複合体はカチオン移動のレドックスを示すことがわかった。

更に、この導電性高分子複合体の酸化還元に伴う移動イオンの同定をEPM A分析によって行った。その結果を第5図-aに示す。また、比較例1により得られた単独体の分析結果を第5図-bに示す。第5図-bから、単独体では酸化還元に伴いClO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンが増減することから、単独体ではアニオン移動のレドックスを示すことがわかる。これに対し第5図-aから、導電性高分子複合体では酸化還元に伴いカリウムイオンが増減す

ることから、得られた導電性高分子複合体は、カチオン移動のレドックスを示すことが確認された。更に、ポリチオフェン中の硫酸とドーバントである電解質のアニオン基の硫酸が、酸化還元により変化していないことから、ドーバントである電解質のアニオン基は、固定ドーバントとして機能していることがわかった。

また、試験極として実施例1で得られた導電性高分子複合体を、電解液に過塩素酸リチウムを $1 \text{ mol/dm}^3$ 含む炭酸プロピレンを用いてサイクリックボルタンメトリーを行い、得られたサイクリックボルタモグラムからレドックス容量を測定したところ、容量は重合電気量から見積ったレドックス容量の約95%であった。また測定の間、この導電性高分子複合体は壊れることなく、電解液中での電気化学的酸化還元に対するレドックス特性にも変化が認められず、得られた導電性高分子複合体は物理的、化学的に安定であった。

#### 実施例2

金板、参照電極に飽和カロメル電極を用いて、過塩素酸リチウムを $1 \text{ mol/dm}^3$ 含む炭酸プロピレン中でサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、容量は重合電気量から見積ったレドックス容量の5%であった。これは、ドーバントであるポリスチレンスルホン酸アニオンの非水溶液中での解離が困難であるため、十分な容量が得られないものと推察される。

#### 比較例3

チオフェン18gとテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-メチル-7-オクテンスルファミン酸の共重合体を含む電解質(デュボン社製 ナフィオン117)7gを用いて、これにドーバント及び重合触媒として過硫酸アンモニウム20gを混合し、化学重合法によりポリチオフェンと電解質との複合体を合成した。得られた複合体は自立性のフィルム状のものではなく粉末状のもので、複合体の元素分析の結果からポリチオフェン中には電解質が20重量%含まれて

チオフェンのかわりに3-メチルチオフェンを用いた以外は、実施例1と同様の方法で、導電性高分子複合体を作製し評価を行った。その結果、得られた導電性高分子複合体は、物理的、化学的に安定な自立性のフィルムで、0.25のドーブ率で均一に複合化しており、電気化学的評価から、カチオン移動型のレドックスを示すことが確認された。さらに、過塩素酸リチウムを $1 \text{ mol/dm}^3$ 含む炭酸プロピレン中で95%のレドックス容量が得られた。

#### 比較例2

白金プレート(有効電極面積0.5 $\text{cm}^2$ )を陽極に用い、電解液としてチオフェン $0.1 \text{ mol/dm}^3$ とポリスチレンスルホン酸カリウム20gとを含む水溶液を用いて、0.5 $\text{mA/cm}^2$ の定電流で0.6 $\text{C/cm}^2$ まで陽極酸化重合を行い、ポリチオフェンとポリスチレンスルホン酸との導電性高分子複合体を得た。

この導電性高分子複合体を試験極に、対極に白

いることがわかった。この結果から、得られた複合体のドーブ率は、0.02であることがわかった。

得られた複合体の粉末をベレット状に加圧形成したものを試験極に用いて実施例と同じ評価を行ったところ、酸化還元に伴う移動イオンは、カチオン、アニオンの両方であった。これは、化学重合で得られる複合体のドーブ率及び均一性に問題があるためと推察される。

#### (発明の効果)

以上述べたとおり、本発明によれば無機ハロゲンアニオンと同程度に高いアニオン基のドーブ率を示し、さらに、物理的、化学的安定性にも優れた均一な組成で、かつ各種溶媒中でも機能し得る複合体が得られる。

更に得られた複合体は、固定ドーバント型(カチオン移動型)という新規な機能を有しており、各種の導電性高分子の用途分野において、注目されるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で得られる固定ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

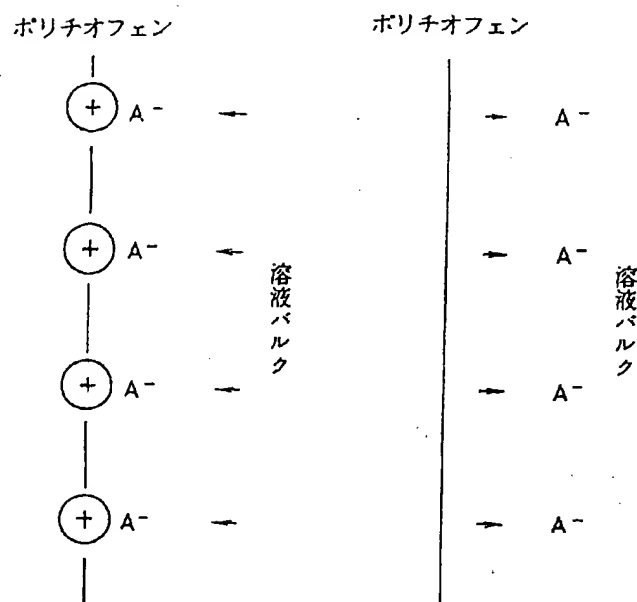
第2図は移動ドーバント型導電性高分子のレドックスモデルを示す図である。

第3図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子の塩化カリウム水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

第4図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子のポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す図である。

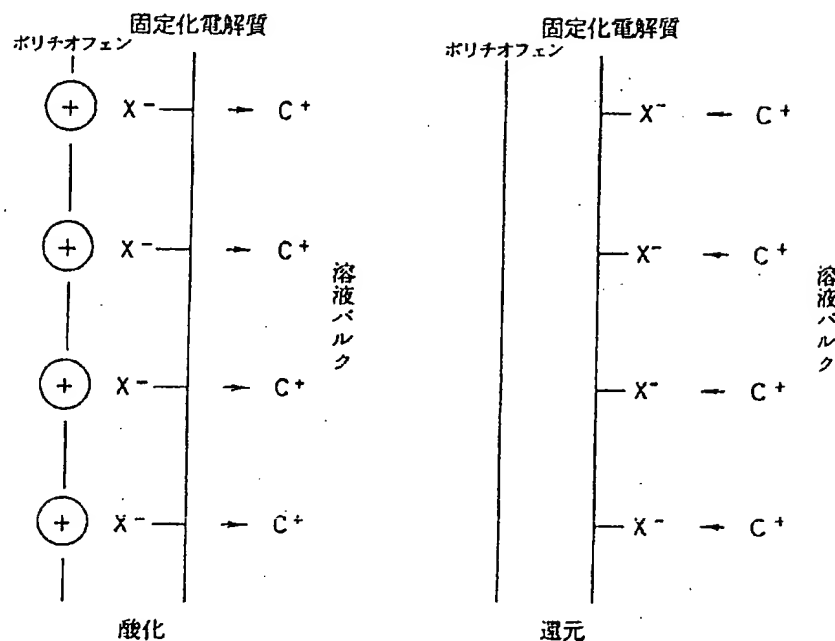
第5図は実施例1及び比較例1で得られた導電性高分子複合体、導電性高分子のEPMA分析の結果を示す図である。

第2図



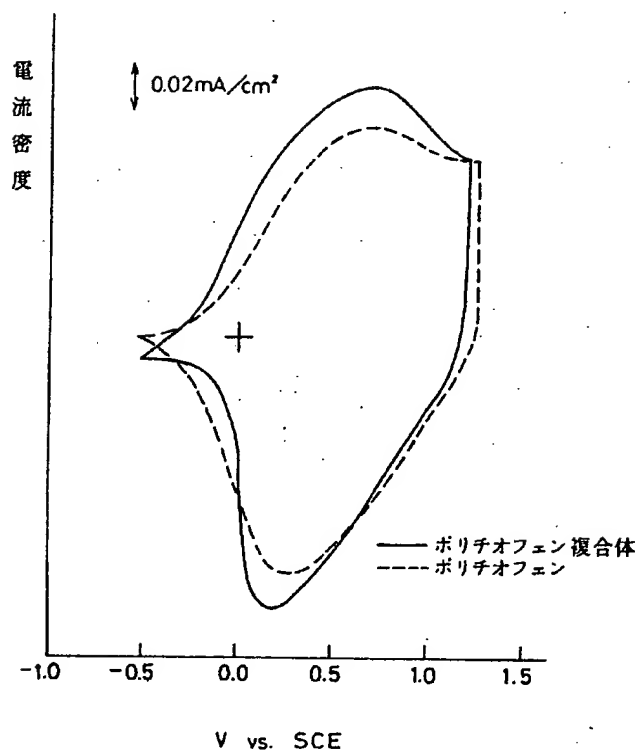
特許出願人 東ソー株式会社

第1図

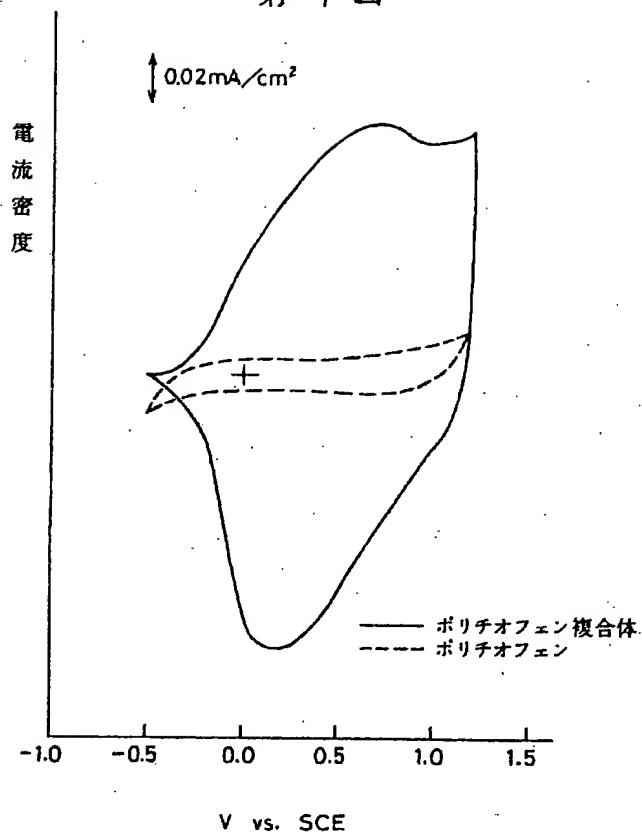




第 3 図



第 4 図



第 5 図

